

1. A material which on the one hand possesses the strength required for a building material, and on the other hand, after extinguishing of an excitation light, luminesces in its volume since it contains photoluminescent material such as zinc sulfide crystals, and which contains light-permeable components, characterised in that the latter components are selected such that they permit sufficient permeation of ultraviolet radiation so as to reach the photoluminescent substance incorporated in the material, and at the same time permit the passage of the light emitted by the photoluminescent substance through and out of the interior of the material.

BEST AVAILABLE COPY

(51)

Int. Cl. 2:

C 09 K 11-08

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 26 919 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 26 919

(21)

Aktenzeichen:

P 24 26 919.0

(22)

Anmeldetag:

4. 6. 74

(43)

Offenlegungstag:

2. 1. 76

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31) —

(54)

Bezeichnung:

Photolumineszierende Materialien und Verfahren zu ihrer Herstellung

(71)

Anmelder:

Gravisse, Philippe Edouard Jean Leon Alexis, Puteaux (Frankreich)

(74)

Vertreter:

Hauck, H.W., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schmitz, W., Dipl.-Phys.;
Graalfs, E., Dipl.-Ing.; Wehnert, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
2000 Hamburg u. 8000 München

(72)

Erfinder:

gleich Anmelder

ORIGINAL INSPECTED

© 12.75 507 881 477

11/70

2426919

Patentanwälte
Dr. Ing. H. Negendank
Dipl. Ing. H. Hauck · Dipl. Phys. W. Schmitz
Dipl. Ing. E. Grzelski · Dipl. Ing. W. Wahnert
8 München 2, Marienstraße 23
Telefon 533 0586

Philippe E. J. L. A. Gravis
9, Résidence Boieldieu
92-Puteaux, Frankreich

4. Juni 1974
Anwaltsakte: M-3141

Photolumineszierende Materialien und
Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Material, das einerseits die für ein Baumaterial erforderliche Festigkeit aufweist, andererseits nach Auslösen eines Anregungslichtes im Volumen luminesziert, da es photolumineszierendes Material wie z.B. Zinksulfid enthält, und welches lichtdurchlässige Bestandteile aufweist.

Ein solches Material ist in der FR-PS 72 01865 beschrieben. Durch Einbau eines photolumineszierenden Stoffes, z.B. von Zinksulfidkristallen (z.B. hexagonale Kristalle $\text{SZn} : \text{Ca} (0,003 \%) [\text{Cl}]$) erhält das Material seine photolumineszierende Eigenschaft. Darüber hinaus weist es geeignete, lichtdurchlässige Bestandteile auf.

Es ist nicht vorteilhaft, als lichtdurchlässigen Bestandteil gemalenes weißes Glas zu wählen, da ein solcher Bestandteil für ultraviolette Strahlung keine ausreichende Durchlässigkeit aufweist.

In der Tat ist die in den ultravioletten Strahlen enthaltene Energie

-2-

2426919

sehr groß und für die Erzeugung der Lumineszenz günstig. Verwendete man nur normales, gemalenes weißes Glas, würde diese Energie verschenkt.

Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, besonders vorteilhafterweise zumindest einen der Bestandteile des Baumaterials (z.B. des Betons) so auszuwählen, daß er, soweit irgend möglich, für die ultravioletten Strahlen durchlässig ist, so daß diese mit ausreichender Intensität die Zinksulfidkristalle oder einen anderen, eingebauten lumineszierenden Stoff erreichen können. Gleichzeitig ist es auch besonders vorteilhaft, wenn das Baumaterial gleichermaßen für die vom Inneren des Volumens des Materials ausgesandten Lichtstrahlen durchlässig ist.

Erfindungsgemäß lassen sich drei Fälle unterscheiden:

- 1) Das Material weist ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges Kunstharz und darüber hinaus verschiedene für diese Strahlen durchlässige Füllstoffe auf; insgesamt erhält man ein sehr intensiv photolumineszierendes Material.
- 2) Das Material weist ein für ultraviolette Strahlen durchlässiges Kunstharz auf, während die Füllstoffe nur für sichtbares Licht durchlässig sind.
- 3) Das Material weist einen nur für sichtbare Strahlung durchlässiges Kunstharz auf, aber die Füllstoffe sind in diesem Fall für ultraviolette Strahlen durchlässig.

-3-

509881/0477

-3-

2426919

In den beiden letzten Fällen ist natürlich die zurückbleibende Luminszenz kleiner als im ersten Fall, wobei sie jedoch für gewisse Anwendungen noch durchaus ausreichend ist. Die so erhaltene Abtrennung der ultravioletten Strahlen kann dazu dienen, gewisse leicht aufzubrechende Bindungen in den verwendeten Kunstharzen zu erhalten.

Egal welche Ausführungsform gewählt wird, die so hergestellten Materialien weisen eine weit höhere Photoluminszenz auf, als die der bekannten Materialien dieses Typs.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die durchsichtigen Bestandteile durch Körper gebildet (oder weisen solche auf), welche Siliziumdioxid in geeigneter Form enthalten, z.B: gemahlenes Quarzglas, gemahlenen Quarz, Kieselsäuregel, Kieselsäureanhydrid, Silikagel. Dabei können einige dieser Körper in Form eines Kolloides vorliegen, in welches die ultraviolette Strahlung eindringen kann.

Ein erfindungsgemäßes photolumineszierendes Baumaterial mit hydraulischem Bindemittel kann somit die folgende Zusammensetzung "A" aufweisen.

"A"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	<u>hydraulisches Bindemittel</u>	10
	(Weißzement oder Portlandzement oder H.R.I. oder Superzement)	

509881/0477

-4-

-4-

2426919

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
<u>photoluminszierende Kristalle</u>	1 bis 2
(SZn oder SCd oder (SZn - SCd) Cu - Rb)	
<u>UV-durchlässiges Kolloid</u>	1 bis 2
(Kieselsäuregel (Plenamix) oder Kieselsäureanhydrid (Kieselguhr) oder Silikalgel)	
<u>Wasser</u>	
<u>mineralische Füllstoffe</u> mit hoher Durch- lässigkeit im UV und im sichtbaren Bereich des Spektrums (Quarz oder Kieselsäure- anhydrid oder Kalziumkarbonat oder Quarzglas)	30 bis 50

Bei dieser einem photolumineszierendem Beton entsprechenden Zusammensetzung können die mineralischen Füllstoffe wahlweise für sich allein bis zur angezeigten Höhe verwendet werden, oder sie können anteilig verwendet werden, vorausgesetzt, daß ihre Granulierung die Herstellung eines Materiales mit der erwünschten Festigkeit erlaubt, wobei z.B. die Granulierungskurve von Fuller oder de Bolomey hinzugezogen wird.

Die photoluminszierenden Kristalle, das Bindemittel und das Wasser können vorteilhafterweise zusammen in Form einer wässrigen Dispersion, Suspension oder Emulsion konditioniert werden. Insbesondere

509881/0477

-5-

-5-

2426919

das Kieselsäuregel eignet sich zur Bereitung einer Suspension der Kieselsäure und des Zinksulfids, in welcher das Zinksulfid gleichförmig und stabil verteilt ist.

Eine solche wässrige Dispersion, Suspension oder Emulsion mit photolumineszierenden Eigenschaften kann nicht nur zum Anfeuchten eines Zementbetons dienen, sondern genauso gut auch zum Anfeuchten von Zementmörtel, von Gipsbeton, Stuck (Gips plus Klebstoff) und von Staff.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welche übrigens mit der ersten kombiniert werden kann, werden die durchsichtigen Bestandteile, welche einen Teil des photolumineszierenden Baumaterials bilden, durch ein oder mehrere geeignet gewählte Kunstharze gebildet (oder weisen solche auf), welche insbesondere im Fall von Beton die Funktion eines Bindemittels erfüllen, welches das hydraulische Bindemittel des Zementes des Betons ganz oder teilweise ersetzen können und der Masse die beiden Eigenschaften der Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen zur Anregung der photolumineszierenden Kristalle und der Durchlässigkeit für die sichtbare, während der Photolumineszenz in der Masse ausgestrahlte Strahlung / In gleicher Weise wie das bei der ersten Ausführungsform mit dem Kieselsäuregel vorgesehen ist, kann das Kunstharz darüberhinaus als Träger zum Einführen der photolumineszierenden Kristalle in die Masse dienen.

Die in einem bei der Herstellung des Betons mitwirkenden Kunstharz eingeschlossenen photolumineszierenden Kristalle weisen eine ver-

509881/0477

-6-

-6-

2426919

größerte spezifische Oberfläche und folglich eine erhöhte Sensibilität auf.

Erfindungsgemäß kann deshalb ein photolumineszierendes Material mit hydraulischem Bindemittel und dieses unterstützenden, photolumineszierenden Kunstharzen hergestellt werden, welches folgende Gesamtzusammensetzung "B" aufweist:

<u>"B"</u>	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	<u>hydraulisches Bindemittel</u> (Weißzement)	10
	<u>photolumineszierende Kristalle</u> (SZn (Rb, Mn, Cu, Ag) oder S (Zn:Cu) oder SCa ₂ oder Zn ₂ SiO ₃ , Mn (0,3))	1 bis 2
	<u>wässrige Hilfsstoffe mit Kristallinen-</u> <u>bestandteilen oder Bestandteilen, welche</u> <u>eine hohe Durchlässigkeit im UV und im</u> <u>sichtbaren Bereich des Spektrums aufweisen,</u> z.B. Kieselsäureverbindungen, Karbonate, ... (z.B. eine Emulsion von Acrylharz oder von Butadien-Styrol oder von Latex oder einem Vinylkunstharz)	1 bis 2
	<u>im UV durchlässige Kolloide</u> (aus Kieselsäuregel, oder aus Kieselsäureanhydrid, oder aus Silikagel)	1 bis 2

-7-

509881/0477

-7-

2426919

BestandteileGewichtsteileWasser

2 bis 3

im UV und im Sichtbaren durchlässige

40 bis 70

Füllstoffe (Quarz oder Kieselsäure, oder
wasserhaltige Silikate, oder Kalkspat,
oder Quarzglas, oder Borsilikatglas, oder
eine Mischung Korund/Quarz)

Wie schon bei der ersten angegebenen Zusammensetzung können auch hier in ähnlicher Weise die mineralischen Füllstoffe einzeln oder zusammen verwendet werden, wobei auf eine geeignete Granulierung zu achten ist, wie schon ausgeführt worden ist. Vorteilhafterweise können auch die lumineszierenden Füllstoffe, das Bindemittel, das Wasser und der Kunstharz enthaltende Hilfsstoff zusammen in einer einzigen Phase (wässrige Dispersion, Suspension oder Emulsion) konditioniert werden mit demselben Erfolg, wie oben stehend beschrieben.

Gemäß einer weiteren, vorteilhaften Ausführungsform der vorgelegten Erfindung können photolumineszierende Materialien hergestellt werden, welche kein herkömmliches, hydraulisches Bindemittel sondern ein synthetisches Bindemittel aufweisen, d.h. ein bei Hitze härtendes Kunstharz oder einen Thermoplasten, z.B. Polyurethan, ein Polyester, ein Epoxykunstharz, ein Acrylkunstharz oder ein Vinylkunstharz.

In diesem Fall ist die Zusammensetzung eines Mörtels bzw. Betons im wesentlichen wie folgt:

-8-

509881/0477

-8-

2426919

"C"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	bei Hitze aushärtendes Kunstharz vom Kristallinen Typ	100
	aromatischer Weichmacher	50
	aromatischer Härter	50
	mineralischer Füllstoff mit hoher Durchlässigkeit im UV und im Sichtbaren	800 bis 1200
	photolumineszierende Stoffe (Sulfide oder Oxyde)	20
	Kolloide (Kieselsäuregel)	5

Die photolumineszierenden Kristalle sind auch nicht notwendigerweise immer Kristalle aus Zinksulfid oder $\text{ZnS} : \text{Cu}$ (0,003%) [C1] in kubischer oder hexagonaler Form, oder Kristalle aus $\text{Zn} : \text{CdS} : \text{Ag}$ (0,01) NaCl , sie können vielmehr auch photolumineszierende Kristalle des oxydischen Types sein, z.B. Zinkwolframat oder ein Komplex wie Aluminiumoxyd mit Chrom als Aktivator.

Bei der zuletzt beschriebenen Zusammensetzung "C" ist es besonders vorteilhaft als Kunstharz ein Epoxydkunstharz mit flüssiger Masse (Epikote 828 oder Araldite GY 250) zu 100 Gewichtsteilen und als Weichmacher ein Polyamid in flüssiger Masse (Amidzahl GY 250) zu 52 Gewichtsteilen zu verwenden. Darüber hinaus können die mineralischen Füllstoffe wasserhaltiges Silikat (Talk, ϕ 15 My) zu 50 Gewichtsteilen, Kalkspat (z.B. Durcal 40) zu 100 Gewichtsteilen und Kalkspat (ϕ 135 My) zu 50 Gewichtsteilen aufweisen.

Ein Material mit synthetischem Bindemittel zur Herstellung eines synthetischen Betons weist folgende Zusammensetzung "D" auf:

509881/0477

-9-

-9-

2426919

"D"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	<u>synthetisches Bindemittel</u> bestehend aus	
	einem Kunstharz : Epoxykunstharz (Araldite GY 250)	74
	einem aromatischen Härter mit polyamin-amid-Zahl 550 (z.B. Merginamid L)	37
	einem Weichmacher (z.B. Mobil sol 44)	37
	<u>photolumineszierende Kristalle</u> (z.B. SZn, SCa, SCD, Zn ₂ - SiO, SrS)	20
	<u>im UV durchlässiges Kolloid</u> (z.B. Kieselsäuregel oder Silikalgel)	5
	<u>mineralische Füllstoffe</u>	
	aluminiumhaltige Silikate (z.B. Minex 4)	10
	Quarz (Ø 0,6 bis 1,5 mm)	350
	Quarz (wie Sikron F 32)	350
	Quarzpuder B 3	120
	Quarzpuder (Sikron F 500)	40

Ein anderer synthetischer Beton mit synthetischem Bindemittel hat folgende Zusammensetzung "E":

"E"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	<u>synthetisches Bindemittel</u>	
	Polyurethankunstharz (wie Desmodur 21, z.B. P.B.U.)	110
	aromatischer Weichmacher (wie Shell sol A)	20

509881/0477

-10-

-10-

2426919

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
Bestandteil mit Dispersion im UV (Kieselsäuregel)	5
photolumineszierende Kristalle	20
<u>Füll- im UV und im sichtbaren durchlässige/Stoffe</u>	
Quarzsand (rein, gewaschen, Ø 0,2 bis 1 mm)	1350
Quarzpuder (Ø 0,25 mm)	150
Kalkspat (Ø 43 My, z.B. Durcal 40)	100

Im folgenden wird noch die Zusammensetzung eines ähnlichen Materials zur Herstellung eines selbst glättenden synthetischen Bodens angegeben, welche mit "F" gekennzeichnet ist:

"F"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	<u>Kunstharz</u>	
	1. Polyester (z.B. Desmophen 1150 von P.B.U.)	290
	2. Polyester (z.B. Desmophen 550 U von P.B.U.)	70
	3. Polyurethan (z.B. Desmodur V.L. von P.B.U.)	260
	<u>photolumineszierende Bestandteile</u>	
	1. SZn-Kristalle	56
	2. UV-Suspensionsmittel	4
	<u>Füllstoffe</u>	
	1. Kalkspat (Granicalcium 40 o.ä.)	195
	2. Quarzmehl W 6	130
	3. Quarzmehl W 2	615

-11-

509881/0477

-11-

2426919

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
<u>Weichmacher</u>	
1. Verdünner (L 2246 o.ä.)	40
2. Zeolith L-Paste	100

Bei dieser Zusammensetzung können die oben aufgeführten drei Füllstoffe durch ein Quarz/Korund-Aggregat (z.B. Minarthit) ersetzt werden.

Erfindungsgemäß kann auch ein Material für einen Bodenbelag auf Polyvinylchlorid (PVC)-Basis hergestellt werden, welcher folgende, mit "H" bezeichnete Zusammensetzung aufweist:

"H"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	PVC (durch Emulsion hergestellt)	100
	U.V.-Stoff in kolloidaler Form (Kieselsäuregel)	2
	photolumineszierende Kristalle	20
	Füllstoffe in Puder- und Granulatform:	
	Borsilikatglas	200
	Quarzpuder	100
	Aluminiumsilikat (Kaolin)	100
	Trikresylphosphat	40
	zu 42 % chlorierte Paraffine	20

Ist das Kunstharz nicht selbst für ultraviolette Strahlen durchlässig, kann es in einem aromatischen Lösungsmittel aufgelöst werden, welches Energie in einem UV-Frequenzband absorbieren und in

509881/0477

-12-

-12-

2426919

einem anderen, höheren wieder aussenden kann.

Bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung (Wahl von Kunstharzen als "durchsichtige Bestandteile") wurden Grundzusammensetzungen für photolumineszierende Materialien angegeben:

- a) herkömmliche Materialien mit hydraulischem Bindemittel und Hilfsstoffen auf Kunstharzbasis,
- b) Materialien mit synthetischem Bindemittel, wo insbesondere die kristallinen Kunstharze als Träger der photolumineszierenden Bestandteile verwendet werden.

Darüber hinaus wurde große Mühe darauf verwandt, den Materialien zusätzlich eine Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen hoher Frequenz zu geben, in dem folgende Wahl getroffen wurde:

- a) Kristalline Kunstharze,
- b) Füllstoffe, wie Siliziumverbindungen, Silikate, Glimmer ,
- c) schwache Pigmentfüllstoffe wie Kalkspat o.ä.,
- d) aromatische Verdünner oder Lösungsmittel, z.B. aus der Serie der Benzole.

Man gelangt somit zur Idee der Kaskaden-Photolumineszenz, welche eine weitergehende Verwendung der bei hohen Energien aufgenommenen

509881/0477

-13-

-13-

2426919

Energien (hv) erlaubt.

Damit wird die den phosphoreszierenden Zentren vom Sulfidtyp zugeführte Energie erhöht und damit auch gleichermaßen die Energie der verzögerten Lumineszenz der Materialien.

Da darüber hinaus die spezifische Oberfläche jedes photolumineszierenden Zentrums größenordnungsmäßig 10 mal vergrößert wird, indem es durch kristalline Kunstharze gebildeten Trägern zugeordnet wird, wird auch der Einfangquerschnitt für die einfallenden Strahlen in gleicher Weise erhöht.

Im folgenden wird ein Beispiel für eine Kaskadenlumineszenz gegeben. In einem synthetischen Material mit einem Polyurethanbindemittel absorbieren die Quarzfüllstoffe und ein aromatischer Verdünner wie Anthrazan oder dergl. Energie im Bereich von 3600 bis 3800 Å, um sie im Bereich von 3800 bis 4000 Å wieder auszusenden, was die untere Schwelle des Empfindlichkeitsbereiches des hexagonalen $\text{SZn} : \text{Cu} (0,003)$ Kristalles darstellt, welcher eine grüne, verzögerte Lumineszenz zwischen 3800 und 5400 Å aufweist.

Die von den Quarzbestandteilen und den aromatischen Bestandteilen übertragene Energie kommt daher zu der von den photolumineszierenden Zentren vom Zinksulfidtyp absorbierten Energie hinzu, so daß die gespeicherte Lichtenergie vermehrt wird.

In solchen Systemen beobachtet man stets eine verzögerte Lumineszenz die größer ist, als die verzögerte Lumineszenz der photolumines-

509881/0477

-14-

-14-

2426919

zierenden Zentren allein.

Darüber hinaus kann man erfindungsgemäß zur Erhöhung der Durchlässigkeit des Materials im Ultravioletten und zur Verbesserung der Durchlässigkeit für Licht in das Material vorteilhafterweise Porophore oder Porogene genannte Stoffe einbauen, deren Poren Sammelpunkte für das Licht darstellen, und die gestatten, Materialien mit Zellstruktur herzustellen. Mit dieser Erhöhung der Durchlässigkeit ergibt sich zugleich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Materials infolge der Füllstoffe, welche mit dem mit dem photolumineszierenden Pigment kombinierten Kunstharz verbunden sind.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung werden noch folgende mit "I", "J", "K" bezeichnete Zusammensetzungen für photolumineszierende Materialien angegeben: .

"I"	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
	Kristallines Polyesterkunstharz (z.B. Daltolac 21)	96
	Photolumineszierende Kristalle vom SZn -Typ	10
	U.V.-Kieselsäuregel in kolloider Form	2
	Diphenylmethan-Diisocyanat (z.B. Suprasec D)	100
	Borsilikatglas oder Quarz in Pulverform	10
	Wasser	3
	Netzmittel	1

- 15 -

509881/0477

2426919

- 15 -

"J"	Bestandteile	Gewichtsteile
	Kristallines Kunstharz, das nicht gesättigte Ester aufweist (z.B. Daltocel SF)	100
	Photolumineszierende Kristalle vom Typ SZn, SCa, SrS	10
	Puder oder Microkugeln aus Borsilikatglas oder Quarz	10
	U.V.-Kolloid, z.B. Kieselsäuregel	2
	Katalysator	0,6
	Emulgator	1
	Wasser	4
	Modifikator	0,5

"K"	Bestandteile	Gewichtsteile
	Epoxykunstharz (z.B. Araldit 33,945)	100
	Photolumineszierende Kristalle	15
	Puder oder Microkugeln aus Borsilikatglas oder Quarz	10
	U.V.-Kolloid, z.B. Kieselsäuregel	2
	Härter	73
	Porophor	7
	Beschleuniger	2,3

Ausgehend von einer mehr oder weniger biegsamen Bewehrung, welche von Geweben oder dgl. gebildet werden, können erfindungsgemäß Materialien in Schichtform hergestellt werden, welche durch eine Aufeinanderfolge miteinander verbundener Schichten gebildet werden. Diese Schichten sind vorzugsweise: ein Einbettkunstharz, ein Gewe-

- 16 -

509881/0477

- 16 -

2426919

be aus Glas oder Quarz, ein Kunstharz, eine Matte aus Glas oder Quarz, ein Kunstharz zum Herstellen einer letzten Oberfläche (auch "gel coat" genannt). Die hier angeführten Kunstharze können vom Polyester-, Polyurethan- oder Epoxy-Typ sein und werden in der schon beschriebenen Weise photolumineszierend gemacht.

Die ganze, bei Wärmeeinwirkung härtende Schicht wird der Wärme ausgesetzt oder es findet eine Katalyse im kalten Zustand statt, und man erhält so einen Belag oder ein dünnes Material, welches in seinem Volumen photoluminesziert und als Baumaterial verwendbar ist.

Im folgenden werden mögliche Zusammensetzungen "L", "M", "N" für solche synthetische Materialien angegeben und zwar für die "Kunstharze zum Einbetten" und die "Kunstharze zum Herstellen einer Oberfläche":

"L" (Kunstharz zum Einbetten; a + b).

	Bestandteile	Gewichtsteile
(a) -	1. <u>Kunstharz</u> (z.B. vom Polyestertyp)	180
	2. <u>Monomer</u> (z.B. Styrol)	20
	3. <u>Katalysator</u> (z.B. Peroxid)	3
(b) -	<u>Photolumineszierende Kristalle:</u>	
	1. vom Typ SZn	20
	2. Suspensionsmittel (Kieselsäuregel)	2

"M" (Kunstharz zum Einbetten; a + b)

	Bestandteile	Gewichtsteile
--	--------------	---------------

- 17 -

509881/0477

2426919

- 17 -

(a) - Kunstharz:

- | | |
|-------------------------------------|-----|
| 1. Vom Epoxytyp (Araldit LY 553) | 100 |
| 2. Härter vom Typ HY 951 (von Ciba) | 8 |

(b) - Photolumineszierende Bestandteile:

- | | |
|--|----|
| 1. SZn | 12 |
| 2. Suspensionsmittel (z.B. Kieselsäuregel) | 1 |

"N" (Kunstharz zur Herstellung einer Oberfläche; a + b)

	<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichtsteile</u>
(a) - <u>Kunstharz:</u>		
1. Polyester		180
2. Monomer vom Typ Styrol		20
3. Füllstoffe: Aluminiumhaltige Silikate vom Typ Minex 7		12
(b) - <u>Photolumineszierende Bestandteile:</u>		
1. Zinksulfid in kristalliner Form		20
2. Suspensionsmittel (Kieselsäuregel)		2
3. Microkugeln aus Quarzglas oder Borsilikatglas		18

- 18 -

509881/0477

- 18 -

2426919

Patentanwälte**Dr. Ing. H. Negendank****Dipl. Ing. H. Hauck - Dipl. Phys. W. Schmitz****Dipl. Ing. E. Gräfers - Dipl. Ing. W. Wehnert****8 München 2, Mozartsiraße 23****Telefon 5380586**

Philippe E. L. A. Gravisse

9, Résidence Boieldieu

92-Puteaux, Frankreich

4. Juni 1974

Anwaltsakte M-3141

Patentansprüche

1. Material, das einerseits die für ein Baumaterial erforderliche Festigkeit aufweist, andererseits nach Auslöschen eines Anregungslichtes im Volumen luminesziert, da es photolumineszierendes Material, wie z.B. Zinksulfidkristalle enthält, und welches lichtdurchlässige Bestandteile aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die letztgenannten Bestandteile so gewählt sind, daß sie ein ausreichendes Eindringen ultravioletter Strahlung bis zu dem in das Material eingebauten photolumineszierenden Stoff und zugleich ein Durchtreten des von dem photolumineszierenden Stoff ausgesandten Lichtes aus dem Inneren des Materials gestatten.
2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtdurchlässigen Bestandteile von Körpern gebildet werden oder solche aufweisen, welche Kieselsäure in geeigneter Form enthalten, z.B. in Form gemahlenen Quarzglases, gemahlenen Quarzes, in Form von Kieselsäuregel, Silikagel, Kieselsäureanhydrid und/oder

- 19 -

509881/0477

2426919

- 19 -

ein Kunstharz aufweisen.

3. Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Kieselsäure enthaltenden Körper in Form UV-durchlässiger Kolloide vorliegt.
4. Material nach Anspruch 1, welches einen Beton oder dgl. darstellt, dadurch gekennzeichnet, daß die durchsichtigen Bestandteile durch ein Kunstharz gebildet werden, welches die Rolle eines Bindemittels übernimmt und das hydraulische Bindemittel des Zementes des Betons ganz oder teilweise ersetzen kann.
5. Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Bindemittel aufweist, welches ausschließlich ein synthetisches Bindemittel ist und das von einem bei Hitze härtenden Kunstharz oder einem Thermoplasten gebildet wird, z.B. Polyurethan, Polyester, Epoxykunstharz, Acrylkunstharz oder Vinylkunstharz.
6. Material nach einem der Ansprüche 1, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß es einen "Kaskaden"-Stoff zur Absorption von Anregungsenergie aufweist, welcher diese Energie in einem bestimmten Frequenzbereich absorbiert, um sie in einem anderen Frequenzbereich wieder abzugeben, in welchem die photolumineszierenden Zentren angeregt werden können, wodurch die gespeicherte Lichtenergie vermehrt wird, wobei der "Kaskaden"-Stoff vorzugsweise von einem aromatischen Stoff gebildet wird, der sich in dem ver-

- 20 -

509881/0477

2426919

- 20 -

wendeten Kunstharz löst.

7. Material nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Porenstoff aufweist, dessen Poren Sammelstellen für das Licht darstellen.
8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, insbesondere Material zum Verkleiden oder dünnes Material, dadurch gekennzeichnet, daß es Schichten aus Geweben oder dgl. aus Quarzglas aufweist, welche abwechselnd auf Schichten von Kunstharz folgenwelche photolumineszierende Pigmente aufweisen, wobei das Material als Ganzes durch Hitze aushärtet oder im kalten Zustand katalysiert.
9. Verfahren zum Herstellen eines Materials nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Zinksulfid in einem ~~Kieselsäure~~gel suspendiert wird und daß die so erhaltene Suspension in das Baumaterial eingefügt wird.
10. Verfahren zur Herstellung eines Materials nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die photolumineszierenden Kristalle, das Kolloid und das Wasser in Form einer einzigen Phase, nämlich einer wässrigen Dispersion, Suspension oder Emulsion konditioniert werden, zu welcher ein Kunstharz hinzugefügt werden kann.

509881/0477

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.